

BIODEGRADABLE BIAXIALLY STRETCHED FILM

Publication number: JP2003136592

Publication date: 2003-05-14

Inventor: SUKIGARA MASAYUKI; KOIKE HISAO; HAMADA YOSHIAKI

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- **international:** C08J5/18; B29C55/12; C08L67/04; C08L101/16;
B29K67/00; B29L7/00; C08J5/18; B29C55/12;
C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-7): B29C55/12;
C08J5/18; C08L67/04; B29K67/00; B29L7/00

- **European:** C08J5/18

Application number: JP20010337434 20011102

Priority number(s): JP20010337434 20011102

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003136592

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid type resin biaxially stretched film having biodegradability, having mechanical strength as a bag and a packaging film and excellent in the coating properties and heat fusibility with an antistatic agent, a slip agent, an anti-blocking agent or the like.

SOLUTION: In the biodegradable biaxially stretched film mainly comprising a polylactic acid resin, the storage modulus E' of the film at 80 deg.C in a test method related to the temperature dependence of dynamic viscoelasticity based on JIS K7198 (A-method) is 10-300 MPa, the heat shrinkage factor of the film at the time of heating at 80 deg.C for 10 sec is not more than 10% and the heat quantity of fusion &Delta Hm of a crystal fusion peak present at 100 deg.C or higher when the film is heated from 0 deg.C to 200 deg.C to be measured by a differential scanning calorimeter (DSC) according to JIS K7122 is 15-30 J/g.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-136592

(P2003-136592A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト ⁸ (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| B 2 9 C 55/12 | Z B P | B 2 9 C 55/12 | Z B P 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/18 | C F D | C 0 8 J 5/18 | C F D 4 F 2 1 0 |
| C 0 8 L 67/04 | | C 0 8 L 67/04 | 4 J 0 0 2 |
| // B 2 9 K 67:00 | | B 2 9 K 67:00 | |
| B 2 9 L 7:00 | | B 2 9 L 7:00 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-337434(P2001-337434)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22)出願日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(72)発明者 鍋柄 正幸

三重県鈴鹿市平沼中町1番1号 旭化成株
式会社内

(72)発明者 小池 尚生

三重県鈴鹿市平沼中町1番1号 旭化成株
式会社内

(74)代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 生分解性二軸延伸フィルム

(57)【要約】

【課題】 生分解性を有し、袋、包装用フィルムとしての機械的強度を有し且つ帶電防止剤、滑り剤およびプロッキング防止剤などのコーティング適性と熱融着性に優れるポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムを提供する。

【解決手段】 主としてポリ乳酸系樹脂からなるフィルムにおいて、JIS K 7198 (A法)に基づく動的粘弾性の温度依存性に関する試験方法における80°Cでのフィルムの貯蔵弾性率E'が10~300 MPaの範囲内であり、80°C、10秒加熱時の熱収縮率が10%以下であり、且つJIS K 7122に従い示差走査熱量計(DSC)で0°Cから200°Cまで昇温して測定した時に100°C以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量△Hmが1.5~3.0 J/gの範囲であることを特徴とする生分解性二軸延伸フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてポリ乳酸系樹脂からなるフィルムにおいて、JIS K 7198 (A法)に基づく動的粘弾性の温度依存性に関する試験方法における80°Cでのフィルムの貯蔵弾性率E'が10~300 MPaの範囲内であり、80°C、10秒加熱時の熱収縮率が10%以下であり、且つJIS K 7122に従い示差走査熱量計(DSC)で0°Cから200°Cまで昇温して測定した時に100°C以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量△Hmが1.5~30 J/gの範囲であることを特徴とする生分解性二軸延伸フィルム。

【請求項2】 JIS K 7128 (B法)で測定したフィルムの幅方向(TD方向)の引裂強度が10~200 mNである請求項1に記載の生分解性二軸延伸フィルム。

【請求項3】 ポリ乳酸系樹脂が、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸95~60重量部と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸5~40重量部とからなる混合物である請求項1又は請求項2に記載の生分解性二軸延伸フィルム。

【請求項4】 フィルムの長手方向(MD方向)へ2倍以上、幅方向(TD方向)に4倍以上に延伸し、その後にガラス転移温度(Tg)以上、融点(Tm)以下の温度で熱処理してなる請求項1~3のいずれかに記載の生分解性二軸延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてポリ乳酸系樹脂からなる生分解性二軸延伸フィルムに関するものであり、更に詳しくは、袋、包装用フィルムとしての機械的強度を有し、且つコーティング適性と熱融着性に優れた、主としてポリ乳酸系樹脂からなる生分解性二軸延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】合成高分子化合物はその優れた特性からプラスチックとして広範囲に使用されるようになったが、その使用量の増加と共に廃棄物量も増大しており、この廃棄プラスチックをどのように処理するかが大きな社会問題になっている。焼却すると発熱量が大きいため焼却炉を傷めやすい事や、有害物質を生成するおそれがあること等の問題点があり、埋め立てても腐らないためいつまでも環境中に残留するという問題点もある。更に分別・回収、再生のコストを考えるとリサイクルだけでは完全な問題解決は困難である。この様な環境問題の高まりの中で、環境への負荷を低減して、社会を持続可能なものにするために、廃棄後に自然環境下で分解する生分解性プラスチックが求められるようになっている。

【0003】これまでに知られている生分解性プラスチックとしては、澱粉系、微生物によって生産された脂肪族ポリエステル系樹脂、化学合成による脂肪族ポリエス

テル系樹脂、及びそれらの化学構造を一部変性したタイプの樹脂、生分解性の脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂などが知られている。これらの生分解性プラスチックの中で、ポリ乳酸系樹脂は他の生分解性プラスチックに比べて、透明性、剛性、加工性に優れ、特にその延伸フィルムは、腰が強く、透明性に優れる点から、各種包装用フィルム、袋、窓付き容器の窓貼り用フィルム、封筒窓貼り用フィルム、セロファン代替用フィルムとして適している。

【0004】一方、樹脂フィルムの用途においては、加工機の進歩によって、加工速度の高速化が進んでいる。封筒へのフィルムの窓貼りを例にあげると、従来は400~600枚/分の処理速度で封筒の窓貼りを行っていたものが、窓貼り機の進歩によって、最近では800~1000枚/分、更には1000枚/分以上と高速化が進み、フィルムの走行速度も、より高速になってきている。また、プラスチックフィルム袋の製袋速度も高速化しており、例えば、製袋二方、三方、四方シール包装機では高速化のために熱融着性の優れたフィルムが求められているのが現状である。加えて加工速度の高速化に対応した機械適性や加工性などを得るために帶電防止剤、滑り剤、およびブロッキング防止剤などをフィルム表面へコーティングして使用する用途も多く、特に充填される物が粉体、顆粒、薄い書類、フィルム、糸状物など、静電気の影響を受けやすい物を充填する袋、包装用フィルムには、帶電防止剤、滑り剤などのコーティングが必須であり、フィルムのコーティング適性も求められている。そして、この様な要求を満たすフィルムは、生分解性を有するフィルム、特に透明性と機械的物性で優れるポリ乳酸系樹脂ではまだ得られていない。

【0005】特開2001-122989号公報には、結晶性ポリ乳酸からなる動的粘弾性の温度依存性に関する試験方法における120°Cでの貯蔵弾性率E'が100~230 MPaである二軸延伸ポリ乳酸系重合体フィルムがタッキング性に優れ折り畳包装に適することが開示されているが、コーティング適性、製袋時の熱融着性を満足するフィルムは開示されていない。また、特開2000-198913号公報には、ポリ乳酸と結晶性脂肪族ポリエステルからなる易引裂性ポリ乳酸系二軸延伸フィルム、特開2001-64413号公報には、ポリ乳酸とポリエチレンテレフタート及び/またはポリエチレンイソフタートからなる易引裂性ポリ乳酸系二軸延伸フィルムが開示されているが、共に引裂直線性、手切れ性には優れるが、コーティング適性、製袋時の熱融着性については開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を有し、袋、包装用フィルムとしての機械的強度を有し且つ帶電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などのコーティング適性と製袋時の熱融着性に優れるポリ乳酸

系樹脂二軸延伸フィルムを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムの物性は、結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸とのブレンド組成、MD方向、TD方向の延伸時の温度、延伸倍率、および熱処理条件等が複雑に影響する中で、これらを統合して反映する物性としてJIS K 7198 (A法)に基づく動的粘弾性の温度依存性に関する試験方法における80°Cでの貯蔵弾性率E' と、80°Cの熱収縮率と、JIS K 7122に従い示差走査熱量計(DSC)で0°Cから200°Cまで昇温して測定した時に100°C以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量△Hmとを特定の範囲内にすることで本発明の目的とする機械的強度、コーティング適性を有し且つ製袋時の熱融着性に優れるポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムが得られる事を見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、

①主としてポリ乳酸系樹脂からなるフィルムにおいて、JIS K 7198 (A法)に基づく動的粘弾性の温度依存性に関する試験方法における80°Cでのフィルムの貯蔵弾性率E' が10~300 MPaの範囲内であり、80°C、10秒加熱時の熱収縮率が10%以下であり、且つJIS K 7122に従い示差走査熱量計(DSC)で0°Cから200°Cまで昇温して測定した時に100°C以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量△Hmが15~30 J/gの範囲であることを特徴とする生分解性二軸延伸フィルムを提供するものである。また

②JIS K 7128 (B法)で測定したフィルムの幅方向(TD方向)の引裂強度が10~200 mNである

①に記載の生分解性二軸延伸フィルムを提供するものである。また、

③ポリ乳酸系樹脂が、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸95~60重量部と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸5~40重量部とからなる混合物である①又は②に記載の生分解性二軸延伸フィルムを提供するものである。また、

④フィルムの長手方向(MD方向)へ2倍以上、幅方向(TD方向)に4倍以上に延伸し、その後にガラス転移温度(Tg)以上、融点(Tm)以下の温度で熱処理してなる①~③のいずれかに記載の生分解性二軸延伸フィルムを提供するものである。

【0009】本発明について、以下に具体的に説明する。本発明のフィルムは、主として(50重量%以上)ポリ乳酸系樹脂からなる。該ポリ乳酸系樹脂とは、乳酸単量体単位を85重量%以上含有する重合体であって、ポリ乳酸、または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸、脂肪族環状エステル、ジカルボン酸、ジオール類との共重合体、または乳酸単量体単位を85重量%以上含有する

これら重合体の組成物である。乳酸には光学異性体として、L-乳酸とD-乳酸が存在し、それらが重合してできるポリ乳酸には、D-乳酸単位が約10%以下でL-乳酸単位が約90%以上、又はL-乳酸単位が約10%以下でD-乳酸単位が約90%以上であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以上の結晶性ポリ乳酸と、D-乳酸単位が10%~90%でL-乳酸単位が90%~10%であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以下の非晶性ポリ乳酸とがあることが知られている。

【0010】本発明で用いるポリ乳酸系樹脂は、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸95~60重量部と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸5~40重量部とからなる混合物であるポリ乳酸系樹脂が好ましい。特に好ましくは、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸90~70重量部と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸10~30重量部とからなる混合物であるポリ乳酸系樹脂である。光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸が95重量部を超えると樹脂全体の結晶化度が増加して熱融着性が低下し高速の製袋機に対応でき難くなり、60重量部未満になると熱収縮性が増加する傾向にある。

【0011】共重合成分として用いられる单量体として、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。また、脂肪族環状エステルとしては、グリコリド、ラクチド、β-プロピオラクトン、γ-アーチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンおよびこれらにメチル基などの種々の基が置換したラクトン類が挙げられる。また、ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等、多価アルコールとしてはビスフェノール/エチレンオキサイド付加反応物などの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

【0012】ポリ乳酸系樹脂の重合方法としては、総合重合法、開環重合法などの公知の方法を採用できる。また、ポリイソシアネート、ポリエポキシ化合物、酸無水物、多官能酸塩化物などの結合剤を使用して分子量を増大する方法を用いることもできる。ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は20000~1000000の範囲が好ましい。分子量が20000未満では機械的物性の劣るフィルムしか得られず、1000000を超えると溶融粘度が高くなり、通常の加工機械では物性の安定したフィルムが得られなくなる。本発明のポリ乳酸系樹脂フィ

ルムには、上記の樹脂の他に、他の生分解性樹脂、熱安定剤、酸化防止剤、および紫外線吸収剤などの公知の添加剤を、本発明の要件と特性を損なわない範囲で配合することが可能である。

【0013】本発明のポリ乳酸系樹脂を主体とする二軸延伸フィルムの製造方法としては、単軸又は二軸押出機に原料樹脂を供給して溶融混合し、そのままTダイ、円筒ダイ、Iダイより押出して、一旦、押出した樹脂を急冷して非晶質に近い状態にして、その後にロール法、テンター法、チューブラー法などの従来公知の延伸方法にて二軸延伸することにより得られるが、MD方向とTD方向の延伸倍率を独立して制御でき、本発明の延伸フィルムを得やすい点でテンター法が好ましい。ポリ乳酸系樹脂の溶融押出温度としては、通常100～250℃の温度範囲が選ばれる。

【0014】本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムの延伸倍率としては、フィルム長手方向(MD方向)およびフィルム幅方向(TD方向)にそれぞれに1.5～10倍の範囲で選択される。製袋速度の高速化については、熱融着性に加えて高速カット性の優れたフィルムが好ましく、延伸配向の付与によるフィルム強度の補強とTD方向のフィルムカット性の観点から、延伸倍率はMD方向に2倍以上、TD方向に4倍以上の範囲が好ましく、特に好ましくはMD方向に2.5～4.5倍、TD方向に4～7倍の範囲である。また好ましい延伸温度は65℃～90℃である。延伸後のフィルム厚みは、好ましくは5～100μm以下であり、より好ましくは7～50μmである。

【0015】本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムを得るために、二軸延伸後に、使用したポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上で融点以下の温度範囲内でフィルムを熱処理することが必要である。チューブラー法であれば内部に気体を密封して圧力を保持してフィルムを緊張状態にして外部より熱風等で加熱、熱処理する方法、テンター法であればクリップで把持した状態で熱処理ゾーンを通過させる方法が通常である。好ましい熱処理方法としては、フィルムの延伸温度以上で融点以下の温度範囲で、処理温度に依存して1秒以上熱処理する方法であり、特に好ましくは100℃以上融点以下の温度範囲で2秒以上熱処理する方法である。熱処理温度が低すぎたり、処理時間が短すぎたりすると、80℃で10秒加熱時の延伸フィルムの熱収縮率が10%を超えることがある。また、80℃でのフィルムの貯蔵弾性率E'の値が目的の範囲内にならないことがある。熱収縮率を下げる目的で、TD方向、及び/又はMD方向に張力を緩和させて熱処理することも熱収縮率を低下させるのに有効である。

【0016】上記の方法で得られる本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、JIS K 7198 (A法)に基づく動的粘弹性の温度依存性に関する試験方法における

る80℃でのフィルムの貯蔵弾性率E'が10～300MPaの範囲内であることが必要である。帶電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などのコーティング後の乾燥工程において、フィルムは乾燥用熱風等からの熱により温度が80℃付近まで上昇するため、80℃におけるフィルムの貯蔵弾性率が10MPa未満であると、この乾燥工程においてフィルムに働く張力によってフィルムが伸びる等の変形を生じ、良好な巻き姿のフィルムは得難くなる。また、貯蔵弾性率E'が300MPaを超えるフィルムになると、製袋時の熱融着性に劣るフィルムとなる。好ましくは、80℃でのフィルムの長手方向(MD方向)のE'は50～260MPaであり、特に好ましくは100～220MPaの範囲である。また、80℃でのフィルム幅方向(TD方向)の貯蔵弾性率E'は好ましくは30～140MPaの範囲であり、特に好ましくは40～100MPaの範囲である。

【0017】また、本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、80℃、10秒加熱時の熱収縮率が10%以下であることが必要である。80℃、10秒加熱時の熱収縮率が10%を超えるフィルムは、帶電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などのコーティング後の乾燥工程において乾燥用熱風等からの熱によりMD方向、TD方向に熱収縮を起こし、フィルム表面にシワを生じ、外観の良好なフィルムが得られ難くなる。80℃、10秒加熱時の熱収縮率は、好ましくは5%以下であり、特に好ましくは3%以下である。

【0018】加えて、本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、JIS K 7128 (B法)で測定したフィルムの幅方向(TD方向)の引裂強度が10～200mNであることが好ましい。プラスチックフィルム袋の製袋速度の高速化には、前述の通り熱融着性の優れたフィルムが必要であるが、更に高速での機械的カット性に優れたフィルムが好ましく、TD方向の引裂強度が200mNを超えるフィルムでは高速カット性が劣り、高速の製袋装置、高速の加工機に対応でき難くなる。また、TD方向の引裂強度が10mN未満ではフィルムのスリット作業時などにフィルム切れが多発するようになる。更に好ましくはTD方向の引裂強度が20～150mNの範囲であり、特に好ましくは20～100mNの範囲である。

【0019】更に、本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、JIS K 7122に従い示差走査熱量計(DSC)で0℃から200℃まで昇温して測定した時に100℃以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量△Hmが15～30J/gの範囲であることが好ましく、特に好ましくは22～28J/gの範囲である。この値が30J/gを超えるフィルムは熱融着性に劣り、高速の製袋機に対応でき難くなり、また、この値が15J/g未満になると熱収縮を起こし易くなり、コーティング後の熱風乾燥時に熱収縮を起こしやすくなる。

【0020】ポリ乳酸系樹脂フィルムは、ポリオレフィン系樹脂フィルムやポリスチレン系樹脂フィルムに比べて親水性であるが、帯電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などを、本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルム表面に均一に塗布するためには、塗布面となるフィルム表面をコロナ処理によりさらに親水化処理することが好ましい。この親水化処理によって、塗膜の均一性が向上し、帯電防止性や滑り性が効率的に発揮される。その際の表面張力としては、 $400 \mu\text{N}/\text{cm} \sim 600 \mu\text{N}/\text{cm}$ の範囲が好ましい。本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、生分解性と袋、包装用フィルムとしての機械的強度を有し且つコーティング適性と熱融着性に優れるため、帯電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などをコーティングして使用される各種プラスチック袋用フィルム、包装用フィルムとして有効である。

【0021】

【発明の実施の形態】実施例および比較例によって本発明を説明する。実施例および比較例で用いた評価方法について以下に説明する。

(1) ポリ乳酸重合体のD、L乳酸組成、光学純度
ポリ乳酸重合体の光学純度は、前述の通りポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される。

$$\begin{aligned}\text{光学純度 (\%)} &= |[L] - [D]|, \text{ 但し、 } [L] \\ &+ [D] = 100 \\ (|[L] - [D]| \text{ は } [L] - [D] \text{ の絶対値を表す。})\end{aligned}$$

ポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率は、試料を1N-NaOHでアルカリ分解後に1N-HClで中和して蒸留水で濃度調整した加水分解試料(液)について、光学異性体分離カラムを装着した島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー(HPLC: LC-10A-VP)にて、紫外線UV 254 nmでのL-乳酸とD-乳酸の検出ピーク面積比(垂線法による面積測定)から、ポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸の重量比率[L](単位%)、ポリ乳酸重合体を構成するD-乳酸の重量比率[D](単位%)を求め、1重合体当たり3点の算術平均(四捨五入)をもって測定値とした。

【0022】(2) ポリ乳酸重合体の重量平均分子量Mw

東ソー製のゲルパーキエイションクロマトグラフィー装置(GPC:データ処理部GPC-8020、検出器RI-8020)を用いて、以下の測定条件で、標準ポリスチレンを用いてポリスチレン換算して重量平均分子量Mwを求め、1重合体当たり3点の算術平均(四捨五入)をもって測定値とした。

カラム: 昭和电工製Shodex K-805とK-801の連結カラム[7.8 mm絶×60 cm長]

溶離液: クロロホルム

試料溶液濃度: 0.2 wt/vol%

試料溶液注入量: 200 μL

溶媒流速: 1 mL/min

カラム・検出器温度: 40°C

【0023】(3) ガラス転移点(Tg)、融点(Tm)、結晶融解熱量ΔHm

JIS-K7121及びJIS-K7122に準拠して、示差走査熱量計(DSC)で0°Cから200°Cまで昇温して、Tg、Tmおよび100°C以上に存在する結晶融解ピークの融解熱量ΔHmを測定した。すなわち、標準状態(23°C 6.5%RH)で状態調節(23°C 1週間放置)したサンプルから約10mgを切り出した後、パーキンエルマー(Perkin-Elmer)社製の示差走査熱量計(熱流速型DSC)、DSC-7型を用いて、窒素ガス流量25 mL/min、10°C/minで0°Cから200°Cまで昇温し、描かれるDSC曲線から、昇温時の融解(吸熱)ピーク頂点から融点Tm(°C)、吸熱ピーク面積から結晶融解熱量ΔHm(単位J/g)、昇温時の階段状変化部分曲線と各ベースライン延長線から縦軸方向に等距離にある直線との交点(中間点ガラス転移温度)をTg(単位°C)として測定し、1製品当たり4点の算術平均(四捨五入)をもって測定値とした。

【0024】(4) MD方向、TD方向の延伸倍率(倍)

MD方向、TD方向の延伸倍率は、以下の式で求めた。
MD方向延伸倍率 = (MD方向延伸後のフィルム流れ速度) / (MD方向延伸前の原シート流れ速度)

TD方向延伸倍率 = (TD方向延伸後のフィルム幅) / (TD方向延伸前の原シート幅)

ただし、テンター法の場合、フィルム幅はTD方向延伸前後のクリップ幅を意味する。

(5) 貯蔵弾性率E'(MPa)

JIS-K7198(A法)に基づいて測定した。即ち、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー(株)社製RSA-I Iを用いて、試験片つかみ具間距離22 mmで幅7 mmの試験片を用いて、引張振動法で周波数1 Hz、昇温速度2°C/minで20°C~160°Cの範囲で測定した。

【0025】(6) 热収縮率(%)

フィルムサンプルから1辺がフィルムのMD方向に平行になる様に150 mm角の試験片を切り出し、1辺がMD方向に平行になる様に100 mm角の正方形を描き、その中に更に10 mm間隔でMD方向、TD方向に平行に各9本の直線を引き、10 mm角の升目を描いた試験片を作成し、それを80°Cに設定した熱風乾燥機中に10秒間保持してフィルムを自由収縮させた。热収縮率は、MD方向、TD方向に引いた11本の線の寸法より次式を使って求め、MD方向、TD方向の平均値を求めて热収縮率とした。

熱収縮率(%) = [(加熱収縮前の線の寸法) - (加熱収縮後の線の寸法)] / (加熱収縮前の線の寸法) × 1

0.0

(7) 引裂強度 (mN)

フィルムのMD方向、TD方向の引裂強度 (mN) は、JIS K 7128 (B法) に従って測定した。

【0026】(8) 引張強度 (MPa)

フィルムのMD方向、TD方向の引張強度 (MPa) は、ASTM D882 に従って測定した。

(9) 引張伸度 (%)

フィルムのMD方向、TD方向の引張伸度 (%) は、ASTM D882 に従って測定した。

【0027】(10) コーティング適性

コーティング適性を評価するため、表面処理剤として帶電防止性と滑り性を改良するコーティング組成物（ポリエーテル変性シリコーンとして東芝シリコン（株）製TSF-4441を50重量%と、界面活性剤として、日本油脂（株）製ポリオキシエチレンアルキル（ヤシ油）アミン、ナイミーンF-215、50重量%とからなる組成物）を用いて評価した。まず、塗布するフィルム面を $500\text{ }\mu\text{N}/\text{cm}$ の表面張力となるようにコロナ処理を行った。なお、コロナ処理は、春日電機（株）社製のAGI-060MD型を用いて実施した。次いで、上記の表面処理剤の濃度が0.3重量%であるコーティング組成物の水溶液をスプレーコーターでフィルム表面に塗布した後、90°Cの熱風乾燥機中を通過させ、水分を除去した。塗布量は、スプレーコーターの条件（エアーパーク力とライン速度）で調整し 2.5 mg/m^2 となる様に実施した。コーティング適性の評価として、コーティングおよび熱風乾燥後のフィルムのコーティング状況および熱収縮状況から以下のように評価した。

【0028】◎：均一にコーティングされ且つ得られたフィルムに熱収縮等によるシワ、フィルムの伸び、弛み等の発生は全く見られず良好にコーティングされたフィルム。

○：均一にコーティングされ且つ得られたフィルムに熱収縮等によるシワ、フィルムの伸び、弛み等の発生は僅かに見られるが、実用上問題ないレベルにコーティングされたフィルム。

×：コーティング後に得られたフィルムには熱収縮等によるシワ、フィルムの伸び、弛み等が多く発生し、実用に供しないフィルム。

【0029】(11) 热融着性

標準状態 (23°C 65%RH) で状態調節 (23°C 1週間放置) したフィルムサンプルから試験片として長手方向 (MD) に 250 mm 長× 25.4 mm 幅 (=1inch幅) の短冊状フィルムを3点切り出した後、ASTM-F1921-98に準拠してThe 11er社製のホットタック測定器を用いて、ダイの開放後 1000 mS (=1秒)までの間に観測されるピーク強度であるホ

ットタック強度 (HT強度: 単位N/1inch幅) を以下のシール条件で測定した。

上部ダイ形状: 60度V字型 (先端断面R=1mmの半丸状×5, 25inch長) 金属製ダイ

下部ダイ形状: 平型 (0.5inch幅×5, 25inch長) ゴムライニングダイ

シール面寸法: 1inch×1mm

シール温度: (上部ダイ温度) 110°C、(下部ダイ温度) 25°C

シール時間: 1000mS

シール圧力: 13±1 MPa

【0030】フィルムの熱融着性は、フィルムが巻物状原反フィルムの状態から包装機械又は製袋機にて連続して包装体やバッグ等にヒートシール加工する場合に、被包装物がシール部より破出したりシール部が部分的に剥離（又は破断）しない連続ヒートシール安定性の観点から、包装機械や製袋機における高速ヒートシール強度に相当するホットタック強度 (HT強度: ピーク強度、単位N/1inchW) により、以下のように評価した。

◎: ホットタック強度が $7\text{ N}/1\text{ inch}$ 幅以上で、十分な強度があり、被包装体の破出やシール線破れが全くなく、非常に良好である。

○: ホットタック強度が $5\text{ N}/1\text{ inch}$ 幅以上で、実用上問題ないレベルで被包装体の破出やシール線破れがない。

×: ホットタック強度が $5\text{ N}/1\text{ inch}$ 幅未満でシール部が剥離（破断）し、被包装物が破出する場合がある。

【0031】(12) 高速カット性

フィルムの高速カット性を評価するため、封筒窓貼り機 (WINKLER+DUNNERBIER社製のHELIOS 202型) にて、 $135\times235\text{ mm}$ の封筒（紙製）にある $50\times90\text{ mm}$ の窓枠に、カット速度を変えて封筒の窓貼りを行い、封筒窓枠の位置ズレを目視で評価して、位置ズレを起こさずに窓貼りができる、実用可能な上限のカット速度を測定した。その結果から、以下の基準でフィルムの高速カット性を評価した。

◎: カット速度 500 枚/分 を超えてカットでき且つ位置ズレを生じないで窓貼りできるフィルム。

○: カット速度 $400\text{ 枚}\sim 500\text{ 枚/分}$ でカットでき且つ位置ズレを生じないで窓貼りできるフィルム。

×: カット速度 400 枚/分 以上ではカットできないか、カットできても遅れを生じて位置ズレを生じるフィルム。

【0032】(13) 総合評価

コーティング適性、熱融着性の2項目において下記の通りの基準で総合評価を行った。

◎ : 上記2項目共に◎のフィルム。

○ : 上記2項目の内、1項目以上が○で且つ×の無いフィルム。

× : 上記2項目の内、1項目以上で×のあるフィルム。

【0033】以下の実施例および比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特開平9-31171号公報、特表平4-504731号公報および特表平6-504799号公報に記載された方法に従い重合して得られたものであり、表1に示した重量平均分子量、光学純度をもつ結晶性ポリ乳酸(a)および非晶性ポリ乳酸(b)である。ただし、本発明におけるポリ乳酸系樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

【0034】

【実施例1~9】及び

【比較例1~4】実施例1~9及び比較例1~4において、表1の結晶性ポリ乳酸(a)および非晶性ポリ乳酸(b)のペレットを表2の組成にドライブレンドした後、同方向2軸押出機を用いて溶融ブレンドし、樹脂温度200°Cの溶融樹脂をTダイより押し出し、35°Cに温調したキャスティングロールにて急冷し、実質的に非晶質のシートを得た。続いて得られたシートを75°Cに加熱してMD方向に2.5倍ロール延伸、次いでテンターで延伸温度80°CにてTD方向に6倍延伸した。実施例1~9及び比較例1~2では、その後、延伸把持した状態で表2に示した熱処理温度に調節した熱処理ゾーンへフィルムを導入して、表2に示した時間だけ熱処理を行い、その後フィルムを室温まで冷却することで、厚さ25μmのポリ乳酸系樹脂の二軸延伸フィルムを得た。また、比較例3及び4では熱処理を実施しないでその後フィルムを室温まで冷却することで、厚さ25μmのポリ乳酸系樹脂の二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

【0035】

【実施例10】実施例10においては、表1に示したポリ乳酸(a)、(b)を使用して、表2に示した様にMD方向の延伸倍率を3倍、TD方向の延伸倍率を5.5倍に変更した点を除いて実施例1~9と同様な方法で延伸し、表2に示した条件で熱処理を行い、その後フィルムを室温まで冷却することで、最終的に厚さ25μmのポリ乳酸系樹脂の二軸延伸フィルムになる様にダイリップ開度を調整してフィルムを得た。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

【0036】

【比較例5】比較例5においては、比較例1と同じ組成で表2に示した様にMD方向の延伸倍率を2.5倍、TD方向の延伸倍率を3倍に変更した点を除いて比較例1と同様な方法で延伸し、表2に示した条件で熱処理を行い、その後フィルムを室温まで冷却することで、最終的に厚さ25μmのポリ乳酸系樹脂の二軸延伸フィルムになる様にダイリップ開度を調整してフィルムを得た。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。袋、包装用フィルムに求められる機械的強度として市販されている製袋用、規格袋用フィルムの1例としてポリエチレン系フィルム(例として積水フィルム西日本(株)ラミロンI I I)の破断強度が30~40MPaであることを考慮すると、表2から分かるように、引張強度が60MPa以上である本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは袋として使用できる十分な機械的強度を有していることが分かる。また、同時に本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、コーティング適性と製袋時の熱融着性、高速カット性に優れるフィルムであることが分かる。

【0037】

【表1】

表 1

| | 重量平均分子量 | D _w /D _n 比 | 光学純度 | T _g | T _m |
|------------|---------|----------------------------------|------|----------------|----------------|
| 結晶性ポリ乳酸(a) | 290,000 | 4.5% | 91% | 59°C | 153°C |
| 非晶性ポリ乳酸(b) | 300,000 | 12.5% | 75% | 53°C | なし |

【0038】

【表2】

表 2

| フレンド比率(重量部) | 実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11 実施例12 実施例13 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 結晶性ポリ乳酸(a) | 80 | 75 | 70 | 60 | 50 | 40 | 95 | 90 | 85 | 80 | 100 | 30 | 100 | 80 | 100 |
| 非晶性ポリ乳酸(b) | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 5 | 10 | 15 | 20 | 0 | 70 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| MD方向延伸倍率(倍) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| TD方向延伸倍率(倍) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 3 |
| 熱処理条件 | 温度(°C) | 130 | 130 | 130 | 130 | 120 | 120 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 120 | なし | なし | 140 |
| 時間(秒) | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 | 3 |
| 80°Cでの応力緩和率 E'(MPa) | MD方向 | 150 | 130 | 110 | 70 | 40 | 20 | 250 | 210 | 180 | 170 | 350 | 2 | 55 | 40 | 310 |
| 90°C、10秒での 熱収縮率(%) | TD方向 | 70 | 65 | 60 | 50 | 25 | 20 | 1.0 | 95 | 80 | 65 | 150 | 5 | 250 | 160 | 160 |
| 結晶融解熱量△H _m (J/g) | MD方向 | 1.0 | 1.3 | 2.5 | 3.8 | 4.5 | 8.0 | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 1.0 | 0.5 | >20 | >20 | >20 | 0.5 |
| 引張強度(mN) | TD方向 | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 4.5 | 4.5 | 8.5 | 1.0 | 1.2 | 1.5 | 1.2 | 1.0 | 11 | >20 | >20 | 0.8 |
| 引張強度(mN) (M _r 70) | MD方向 | 95 | 90 | 80 | 75 | 75 | 130 | 75 | 79 | 79 | 90 | 79 | 140 | 60 | 65 | 250 |
| 引張強度(%) | TD方向 | 175 | 170 | 160 | 140 | 125 | 120 | 180 | 180 | 180 | 180 | 190 | 100 | 250 | 200 | 120 |
| コーティング適性 | MD方向 | 190 | 190 | 190 | 200 | 210 | 220 | 190 | 190 | 190 | 180 | 190 | 250 | 200 | 210 | 150 |
| 熱融着性 (ホットタック強度:N/1inch幅) | TD方向 | 90 | 90 | 90 | 100 | 100 | 110 | 60 | 60 | 60 | 100 | 80 | 130 | 80 | 80 | 160 |
| 高透カット性 | 総合評価 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

【0039】

【発明の効果】本発明のポリ乳酸系樹脂二軸延伸フィルムは、ポリ乳酸系樹脂を主体(50重量%以上)とするフィルムであるので生分解性を有し、また、袋、包装用

フィルムとして使用できる機械的強度を有し且つ帶電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などのコーティング適性と熱融着性に優れるフィルムである。

フロントページの続き

(72)発明者 浜田 至亮
三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成株
式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA87 AF13Y AF20Y
AF43Y AF61Y AH04 BA01
BB06 BB08 BC01
4F210 AA24 AE10 AG01 QC05 QC06
QG01 QG18 QW05
4J002 CF181 CF182 GG02